## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-026471

(43)Date of publication of application: 29.01.2003

(51)Int.CI.

CO4B 35/195 CO4B 35/495 HO1B 3/02 7/10 HO1P

(21)Application number : 2001-212408

(71)Applicant: UBE ELECTRONICS LTD

(22)Date of filing:

12.07.2001

(72)Inventor: IWASHITA KAZUKI

**FUKUDA KOICHI** 

## (54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION FOR HIGH FREQUENCY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric porcelain composition for high frequencies which is ≤7 in specific dielectric constant εr, is large in f0 × Q value, is further ≤10 ppm/° C in the absolute value of a temperature coefficient tf in resonance frequency f0 and can be easily prepared.

SOLUTION: This dielectric porcelain composition for high frequencies is prepared by firing a powder mixture composed of 100 pts.wt. in total formed by compounding 70 to 89 pts.wt. glass powder of a cordierite (Mg2Al4Si5O18) composition, 4 to 15 pts.wt. MgO-Al2O3-SiO2-base glass powder capable of precipitating a cordierite crystalline phase and a spinel crystalline phase (MgAl2O4) and 7 to 15 pts.wt. TiO2 powder, in which the TiO2 crystal exists in the formed cordierite-spinel crystalline base phase.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-26471

(P2003-26471A) (43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(51) Int. Cl. 7		識別詞	己号	•	FΙ			テーマコード(参考	r)
C 0 4 B	35/195				H 0 1 B	3/02	Α	4G030	
	35/495				H01P	7/10		5G3O3	
H 0 1 B	3/02				C 0 4 B	35/16	Α	5J006	
H 0 1 P	7/10					35/00	J		
	審査請求	未請求	請求項の数5	OL			(全6頁)		
(21) 出願番号	特见	類2001-2	2408 (P2001–212408)	,	(71) 出願人	39704	7279		
						宇部二	エレクトロニク)	ス株式会社	
(22) 出願日	平月	成13年7月	12日 (2001. 7.12)			山口州	<b>具美祢市大嶺町</b>	奥分字麦川202	3番地2
					(72) 発明者	岩下	和樹		
						山口州	<b>具宇部市大字小</b>	串1978番地の5	宇部
						興産	朱式会社宇部研究	究所内	
					(72) 発明者	福田	晃一		
						山口川	是宇部市大字小	串1978番地の5	宇部
						興産	朱式会社宇部研究	究所内	
					(74) 代理人	10009	2820		
				1		弁理:	上 伊丹 勝		
								最終頁	に続く

(54) 【発明の名称】高周波用誘電体磁器組成物及びその製造方法

### (57) 【要約】

【解決手段】本発明は、コージェライト( $Mg_2Al_4Si_5O_1s$ )組成のガラス粉末 $70\sim89$ 重量部とコージェライト結晶相およびスピネル( $MgAl_2O_4$ )結晶相を析出可能な $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス粉末  $4\sim15$ 重量部および $TiO_2$ 粉末  $7\sim15$ 重量部を配合してなる合計100重量部の混合粉末を焼成してなり、生成したコージェライト・スピネル結晶質母相中に $TiO_2$ 結晶が存在する高周波用誘電体磁器組成物に関するものである。

9

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライト ( $Mg_2Al_4Si_5O_1s$ ) 組成のガラス粉末  $70\sim89$ 重量部と、コージェライト結晶相およびスピネル ( $MgAl_2O_4$ ) 結晶相を析出可能な $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス粉末  $4\sim15$ 重量部と、 $TiO_2$ 粉末  $7\sim15$ 重量部とからなる合計 100重量部のガラス混合粉末を焼成して得られる高周波用誘電体磁器組成物であって、コージェライト・スピネル結晶質母相中に $TiO_2$ 結晶

1

コージェライト・スピネル結晶質母相中にTiO₂結晶が存在することを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項2】 前記MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスは、SiO<sub>2</sub>を30~65mol%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10~30mol%、MgOを10~40mol%含むことを特徴とする請求項1記載の高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項3】 前記 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスは、ZnO、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $GeO_2$ のうち少なくとも1つの成分を10mol%以下含むことを特徴とする請求項1または2記載の高周波用誘 20 電体磁器組成物。

【請求項4】 前記MgO-Al2O3-SiO2系ガラスは、ZnOを10mol%以下含むことを特徴とする請求項1または2記載の高周波用誘電体磁器組成物。

【請求項5】 コージェライト( $Mg_2Al_4Si_5O_1s$ )組成のガラス粉末  $70\sim89$ 重量部と、コージェライト結晶相およびスピネル( $MgAl_2O_4$ )結晶相を析出可能な $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス粉末  $4\sim15$ 重量部と、 $TiO_2$ 粉末  $7\sim15$ 重量部とを混合して合計100重量部ガラス混合粉末を得、 $1000\sim1400$ ℃で焼成することを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、比誘電率 ε rが 7 以下で、高周波領域でのQ値が大きく、さらに共振周波 数 f oの温度係数 τ rの調整が容易に実現できる高周波用 誘電体磁器組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、通信網の急激な発展に伴い、通信 40 に使用する周波数が拡大すると同時に、マイクロ波領域やミリ波領域の高周波領域に及んでいる。一方、マイクロ波回路やミリ波回路の大きさは、比誘電率  $\epsilon$ ,が大きくなるほど小型化が可能である。しかし、マイクロ波領域以上の高周波領域に関しては、比誘電率  $\epsilon$ ,が大き過ぎると、回路が小さくなりすぎ加工精度が低下するため、比較的比誘電率  $\epsilon$ ,が小さい材料が必要となる。

【0003】この種の誘電体磁器組成物として、BaO-MgO-WO<sub>3</sub>系材料(特開平6-236708号公報)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系材料(特開平9

-52760号公報)などが提案されている。しかし、 比誘電率  $\epsilon_r$ が10以上であり、さらに低い誘電率を有 する誘電体磁器組成物が求められている。

【0004】一方、コージェライト( $Mg_2Al_4Si_5O_18$ )は、測定周波数10GHzで比誘電率 $\epsilon_r$ が 5. 1、 $f_0 \times Q$ 値が80000と良好な誘電特性を示すが、共振周波数の温度係数 $\tau_r$ が $-22ppm/\mathbb{C}^r$  あるため、用途が制限されている。また、コージェライトを固相反応焼結で製造する場合、合成温度及び焼結温度と、溶融分解開始温度との温度差が小さいため、焼結温度範囲が狭くなり、緻密なコージェライトを作製することは困難である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題を解消し、比誘電率  $\epsilon$  、が7以下で、f 。×Q値も大きく、さらに共振周波数 f 。の温度係数  $\tau$  、の絶対値が10ppm/℃以下で調製が容易な高周波用誘電体磁器組成物を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、コージェライ ト(MgaAlaSisOıs)組成のガラス粉末70 ~89重量部とコージェライト結晶相およびスピネル (MgAl2O4) 結晶相を析出可能なMgO-Al2 O3-SiO2系ガラス粉末 4~15重量部およびT iO2粉末 7~15重量部を配合してなる合計100 重量部の混合粉末を焼成してなり、生成したコージェラ イト・スピネル結晶質母相中にTiO2結晶が存在する 高周波用誘電体磁器組成物に関するものである。MgO -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスは、SiO<sub>2</sub>を30~ 65mol%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&10~30mol%, Mg 〇を10~40mol%含むことが好ましい。さらに、 前記MgO-Al2O3-SiO2系ガラスは、Zn O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>のうち少 なくとも1つの成分を10mo1%以下含むことが好ま しい。

[0007] また、本発明は、緻密な焼結体を得る方法として熱処理によりコージェライトを析出可能なガラス粉末と、コージェライト結晶相及びスピネル結晶相を析出可能なガラス粉末を原料として用いることを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物の製造方法に関する。詳しくは、コージェライト( $Mg_2Al_4Si_6O_18$ )組成のガラス粉末  $70\sim89$ 重量部と、コージェライト結晶相およびスピネル( $MgAl_2O_4$ )を析出可能なMgO-Al $_2O_3$ -SiO $_2$ 系ガラス粉末4~15重量部と、 $TiO_2$ 粉末  $7\sim15$ 重量部とを混合して合計100重量部ガラス混合粉末を得、1000~1400℃で焼成することを特徴とする高周波用誘電体磁器組成物の製造方法に関する。

[0008]

50

【発明の実施の形態】コージェライト(Mg2Al4S

isO<sub>18</sub>)は、測定周波数10GHzで比誘電率εr が5.1、fo×Q値が80000と良好な誘電特性を 示すが、共振周波数の温度係数 τ tが-22 p p m/℃ であるためこのままでは実用的でない。そこで、TiO 2 粉末を添加して、共振周波数の温度係数 τ τをプラス 側にシフトすることができるが、TiO2粉末の添加 は、通常、コージェライト組成のガラスの焼結性を妨げ る。また、焼結性を増すために、他のガラス成分を添加 すると、foXQ値を犠牲にしてしまう。本発明では、 コージェライト結晶相およびスピネル(MgAl 204)結晶相を析出可能なMgO-Al2O3-Si 〇2系ガラス粉末を添加することによって、焼結性を増 し、かつ、良好な誘電特性を示す高周波用誘電体磁器組 成物を提供することを可能とした。

【0009】本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、図 1のX線回折図が示すようにコージェライト・スピネル 結晶質母相中にTiO2結晶が存在することを特徴とす る。特に、コージェライト・スピネル結晶質母相中にT iOa粒子が分散して存在することが好ましい。前記誘 電体磁器組成物は、コージェライト (Mg2Al4Si 5O18)組成のガラス粉末(以後ガラス粉末Aと記 70~89重量部とコージェライト結晶相および スピネル(MgAl2O4)結晶相を析出可能なMgO -Al2O3-SiO2系ガラス粉末(以後ガラス粉末 Bと記す) 4~15重量部およびTiO<sub>2</sub>粉末 7~ 15重量部を配合してなる合計100重量部の混合粉末 を焼成することによって得られる。

【0010】特に、コージェライト結晶相およびスピネ ル (MgAl2O4) 結晶相を析出可能なMgO-Al 2O3-SiO2系ガラス粉末を使用することによっ て、焼成時に軟化しやすくなり、焼結性が向上し、fo ×Q値などの特性の優れた誘電体磁器組成物を得ること ができる。

【0011】原料となるコージェライト組成のガラス粉 末Aは、加熱時にコージェライト結晶相を生成し、それ 以外の結晶相及び非晶質相が存在しないか、極めて少な くなるようなガラス粉末であればよい。例えば、SiO 2 55. 6mol%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22. 2mol% -MgO 22.2mol%などが挙げられる。このよ うなガラス粉末は公知のガラス化手法によって調製され 40 得るものである。例えば、各原料成分を所定の割合で配 合してなる混合物を溶融せしめ、その溶融物を急冷却し てガラス化し、そしてそれを粉砕することによって得ら れる。また、ゾルーゲル法などの液相合成法によって合 成されるアモルファス粉末であってもよい。

【0012】また、前記MgO-Al2O3-SiO2 系ガラス粉末Bとしては、その組成は特に限定されず、 加熱時にコージェライト結晶相およびスピネル(MgA 1204)結晶相を析出可能な組成であればよい。本発

O<sub>3</sub> 10~30mol%-MgO 10~40mol %を含む組成のガラス粉末が好ましい。SiO2、A1 203、MgOを前記の組成範囲内にすることにより焼 結体の緻密化が効果的に行われるとともに、所望の結晶 相が得られる。このようなガラス粉末は公知のガラス化 手法によって調製され得るものである。例えば、各原料 成分を所定の割合で配合してなる混合物を溶融せしめ、 その溶融物を急冷却してガラス化し、そしてそれを粉砕 することによって得られる。また、ゾルーゲル法などの 液相合成法によって合成されるアモルファス粉末であっ てもよい。

【0013】前記MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラ スは、ZnO、B2O3、P2O5、TiO2、GeO 2のうち少なくとも1つの成分を10mol%以下含む と焼結温度を下げることができ焼結性が増すので好まし い。これらの成分が10mol%を超えると、他の結晶 が析出したり、吸水性が現れるものもあり、好ましくな

【0014】本発明における、混合ガラス粉末のコージ ェライト (Mg2Al4Si5O18)組成のガラス粉 末Aと、コージェライト結晶相およびスピネル(MgA l<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)結晶相を析出可能なMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S iO2系ガラス粉末BおよびTiO2粉末の混合割合 は、前記の通りであるが、その限定理由は以下の通りで ある。ガラス粉末Aが70wt%より少ないとfo×Q 値が小さくなり、89wt%より多くなると焼結体密度 が小さくなるため好ましくない。また、ガラス粉末Bが 4wt%より少ないと焼結体密度が小さくなり、15w t%より多くなるとfo×Q値が小さくなるので好まし くない。TiOzが7wt%より少なくなるか、若しく は15wt%より多くなると共振周波数foの温度係数 τ f の絶対値が10ppm/℃より大きくなるので好ま しくない。

【0015】本発明の高周波用誘電体磁器組成物の好適 な製造方法の一例を次に示す。コージェライト組成のガ ラス粉末A、コージェライト結晶相およびスピネル結晶 相を析出可能なガラス粉末B、および酸化チタンから構 成される出発原料を所定量ずつ、水、アルコール等の溶 媒と共に湿式混合する。続いて、水、アルコールを除去 した後、粉砕する。続いて、このようにして得られた粉 末にポリビニルアルコールの如き有機パインダーを混合 して均質にし、乾燥、粉砕、加圧成形(圧力100~1 000kg/cm<sup>2</sup>程度) する。得られた成型物を空気 の如き酸素含有ガス雰囲気下にて1000~1400℃ で焼成することによりコージェライト・スピネル結晶質 母相中にTiO2粒子が分散して存在する誘電体磁器組 成物が得られる。焼成温度が1000℃より低いとコー ジェライト等の結晶化が起こりにくく、1400℃を超 えるとTiOzが反応して存在しなくなる。焼成温度1 明においては、SiO2 30~65mol%-Al2 50 100~1200℃では、緻密な焼結体が得られ、また

F

十分な特性が得られるため、特に好ましい。

【0016】このようにして得られた誘電体磁器組成物は、必要により適当な形状、およびサイズに加工、あるいはドクタープレード法等によるシート成形、およびシートと電極による積層化を行うことにより、誘電体共振器、誘電体基板、積層素子等の材料として利用できる。 【0017】なお、チタンの原料としては、 $TiO_2$ の他に、焼成時に酸化物となる硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物、有機金属化合物等を使用することができる。

5

【0018】原料のコージェライト( $Mg_2Al_4Si_5O_1s$ )組成のガラス粉末の代わりに、コージェライトの結晶粒子を用い、また、コージェライト結晶相およびスピネル( $MgAl_2O_4$ )結晶相を析出可能な $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス粉末の代わりにこれらの結晶粒子を用いることも可能であるが、焼結しにくい傾向がある。

【0019】また、前記ガラス粉末Bとしてスピネル結晶相のみを析出する組成とした場合、即ち、最終組成の量の、コージェライト組成のガラス粉末または結晶粉末 20と、スピネル組成のガラス粉末または結晶粉末と、TiO2粉末とを混合し焼成した場合、焼結性が悪くなる。 【実施例】実施例1

下記の組成からなるコージェライト結晶相を析出可能な ガラス粉末Aと、コージェライト結晶相およびスピネル 結晶相を析出可能なガラス粉末Bとを準備した。

【0020】ガラス粉末AはSiO<sub>2</sub> 55.6mol%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.2mol%、MgO 22.2mol%の組成からなり、ガラス粉末BはSiO<sub>2</sub> 58.8mol%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.0mol%、Mg 30O 16.8mol%、ZnO 5.4mol%の組成からなる。そして、ガラス粉末Aが81.2wt%、ガ

ラス粉末Bが11.8wt%、TiO₂が7.0wt%で構成される原料粉をエタノール、2rО₂ボールと共にボールミルに入れ、24時間湿式混合した。溶媒を脱媒後、粉砕し、引き続き、この粉砕物に適量のポリビニルアルコール溶液を加えて乾燥後、直径20mm、厚み6mmのペレットに成形し、空気雰囲気下において、1150℃にて4時間焼成した。

【 $0\ 0\ 2\ 1$ 】こうして得られた実施例1の磁器組成物を直径 $1\ 6\ mm$ 、厚み $4\ mm$ の大きさに加工した後、誘電 10 共振法によって測定し、共振周波数 $9\sim 1\ 1\ GHz$ における $f_o\times Q$ 値、比誘電率 $\epsilon_r$ 、および共振周波数の温度係数 $\tau_r$ を求めた。その結果を表2に示す。

【0022】得られた誘電体磁器組成物についてX線回 折を行ったところ、 $Mg_2Al_4Si_5O_1g(\alpha-3)$ ージェライト)、 $TiO_2(ルチル)、MgAl_2O_4(スピネル)が、生成していることがわかった。図1にその<math>X$ 線回折図を示す。

【0023】実施例2~11

実施例1で使用したものと同組成のガラス粉末A、ガラス粉末BおよびTiO2を表1に示した配合量で混合後、実施例1と同一条件で成形し、空気雰囲気下において、表1に示した温度で4時間焼成して誘電体セラミックスを作製し、実施例1と同様な方法で特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0024】比較例1~6

実施例1で使用したものと同組成のガラス粉末A、ガラス粉末Bおよび $TiO_2$ を表1に示した配合量と同一条件で誘電体セラミックスを作製し、実施例1と同様な方法で特性を評価した。その結果を表2に示す。

[0025]

【表1】

	組成 (w t %)				
	ガラスA	ガラスB	TIO,		
実施例1	81.2	11.8	7.0		
実施例 2	82.7	10. 2	7. 1		
実施例3	84. 2	8.6	7. 2		
実施例4	84. 9	7.8	7. 3		
実施例 5	85.7	6. 9	7.4		
実施例 6	86.5	6.0	7.5		
実施例?	87.3	5. 2	7.5		
実施例8	88. 1	4. 3	7.6		
比較例1	89. 1	3. 2	7.7		
比較例 2	89.8	2.4	7.8		
比較例3	90. 7	1.5	7.8		
上較例4	91.6	0.5	7.9		
比較例 5	92. 1	0.0	7.9		
実施例 9	78. 3	11.8	9. 9		
実施例 1 0	79. 7	10.3	10.0		
実施例11	81.2	8.6	10.2		
比較例6	89. 1	0.0	10.9		

[0026]

\* \*【表2】

			1		
	焼成温度	焼結体密度	ET	$f_0 \times Q$	τ,
	(70)	(g/cm <sup>3</sup> )		(GHz)	(ppm/°C)
実施例1	1150	2. 47	6.3	36000_	-9.2
実施例 2	1150	2. 45	6. 2	40000	-9.5
実施例3	1150	2. 44	6.2	42000	-8.1
実施例4	1200	2. 42	6.2	43000	-7.5
実施例 5	1100	2. 42	6.2	39000	-6.4
実施例6	1100	2. 39	6.1	38000	-5.1
実施例 7	1150	2. 39	6.2	42000	-6.3
実施例8	1200	2.40	6.2	41000	-7.8
比較例1	1150	2. 34	6. 1	29000	-6.5
比較例2	1200	2.37	6. 2	28000	-6.6
比較例3	1200	2. 35	6.1	19000	-5.9
比較例4	1200	2. 32	6.0	25000	-9.0
比較何5	1250	2. 26	5.8	16000	-11.5
実施例 9	1100	2. 46	6.5	33000	-1.3
実施例10	1100	2.46	6.5	35000	1.2
実施例11	1100	2,43	6.4	35000	1.9
比較例6	1250	2, 20	5.8	12000	-6.5
CHOCKE O	1 430	6. 40	J v. 6	12000	

[0027]

【発明の効果】本発明によれば、比誘電率  $\epsilon$   $_{\rm r}$ が 7 以下で、高周波領域でのQ値が大きく、さらに共振周波数

f。の温度係数 $\tau$ rの調整が容易に実現できる高周波用 誘電体磁器組成物を提供することができる。

50 【図面の簡単な説明】

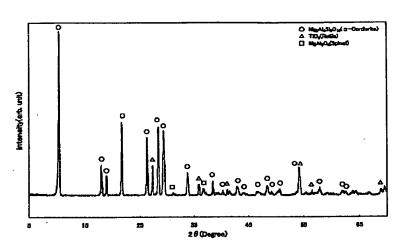
10

Q

【図1】本発明の誘電体磁器組成物のX線回折図であ

る

【図1】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA16 AA32 AA34 AA35

AA36 AA37 AA41 BA09 CA01

GA27 HA18

5G303 AB08 AB11 BA12 CA02 CB01

CB02 CB17 CB24 CB30 CB35

CB38 CD01 CD04 CD07 DA05

5J006 HC07